Optimierung

von

Partikelmeßgeräten

Inhaltsverzeichnis:

1. Vorwort

Wichtig für den Anwender ist es, die Leistung des von ihm eingesetzten Partikelmeßsystems genau zu kennen. Zertifizierte Partikelgrößenstandards wie in Abb. 1 eignen sich gut, um gezielt Partikelmeßsysteme hinsichtlich ihrer Arbeitsbedingungen zu testen und zu optimieren.

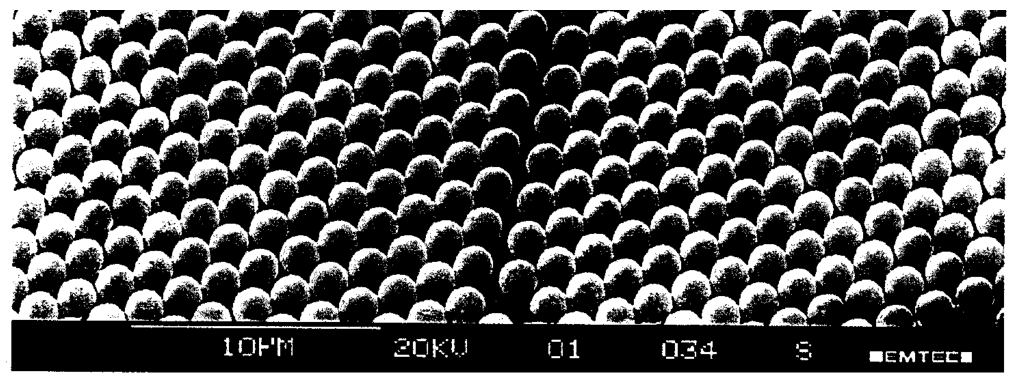


Abbildung 1 : REM-Aufnahme eines 1,70 µm Partikelgrößenstandards

Gerade den Mitarbeitern in der Qualitätssicherung sollte bekannt sein, wie gut die eingesetzten Geräte hinsichtlich Präzision, Auflösungsvermögen und Reproduzierbarkeit arbeiten und welche gerätespezifischen Bedingungen hierfür wirklich aussagekräftige Ergebnisse liefern. Unter falsch gewählten Messbedingungen betriebene Partikelmeßsysteme können dazu führen, dass bestimmte Fragen an eine Partikelgrößenverteilung (PSD) nicht beantwortet werden können. So kann z.B. eine zweite, größere Partikelpopulation neben dem eigentlichen Produktpartikelpeak nicht mehr sicher identifiziert oder gar quantifiziert werden, wenn die beiden Partikelpopulationen mit ihrer häufigsten Partikelgröße größenmäßig zu dicht beieinander liegen. Auch könnte das Streulichtsignal von unerwünscht aufgetretenem Feinkornanteil in beträchtlicher Menge so klein sein, dass dieser nicht im Messergebnis zu erkennen ist. Allein diese zwei Fälle zeigen, dass die Grenzen und die optimalen Arbeitsbedingungen eines Partikelmessgerätes von vornherein bekannt sein müssen, um im Falle einer Qualitätsstörung schnell, qualifiziert und aussagekräftig effektive Qualitätssicherung betreiben zu können.

2. Geräteauflösung

Obwohl dieser Punkt eigentlich schon bei der Auswahl bzw. dem Kauf des Partikelmeßgerätes geklärt worden sein sollte, kennen viele Anwender die Auflösung ihres Meßgeräts nicht. Für deren Bestimmung stellt man eine 1:1 Mischung aus zwei Partikelgrößenstandards her und prüft, ob die zertifizierten Partikelgrößen x_1 und x_2 als getrennte Peaks vorliegen (Abb. 2a). Im Falle, daß die Peaks vollständig voneinander getrennt sind, sollte solange eine neue Mischung mit kleinerer Durchmesserdifferenz (z.B. x_1 und x_3) wiederholt gemessen werden, bis sich die beiden erwarteten Peaks nicht mehr unterscheiden lassen, also bei x_4 erscheinen (gestrichelte Linie in Abb. 2a). Neben dieser größenmäßigen Auflösung kann auch die Frage überprüft werden, ob zusätzlich geringe Mengen an zu kleinen oder zu großen Partikeln vom Meßgerät noch zuverlässig erkannt werden (mengenmäßige Auflösung) Dazu stellt man eine Mischungsreihe aus zwei Partikelgrößenstandards her, bei der eine der beiden Partikelgrößen systematisch abgereichert ist (z.B. im Partikelzahl- oder Partikelvolumenverhältnis 1:4, 1:8, 1:16, ...). Nicht nur die Präsenz der abgereicherten Partikelspezies an sich, sondern auch die Systematik der Verdünnung sollte im Meßergebnis der kumulativen PSD wiedergefunden werden (Abb. 2b).

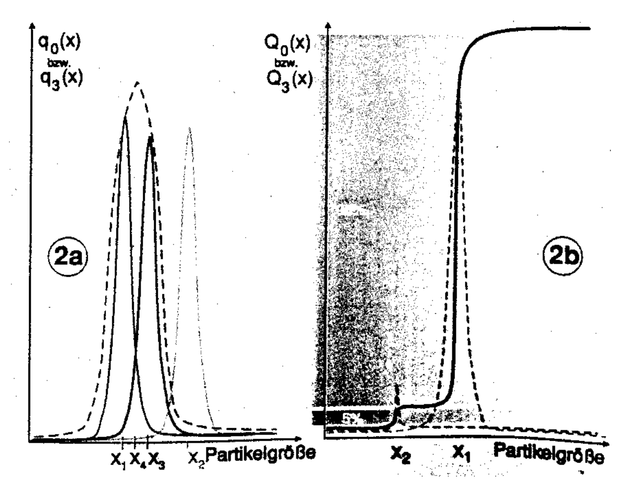


Abbildung 2 : Verteilungen zweier Standards

Die Signalverbreiterung, hervorgerufen durch Ungenauigkeiten im Meßverfahren und der Signalverarbeitung des Partikelmessgerätes, kann durch die Differenz zwischen der relativen Standardabweichung des gemessenen Peaks eines Partikelgrößenstandards und der im Zertifikat des Standards angegebenen relativen Standardabweichung des häufigsten Partikeldurchmessers (C.V. Wert) grob bestimmt werden.

3. Partikelkonzentration

Eine zu hohe Partikelkonzentration verfälscht die gemessene PSD ebenso, wie eine zu niedrige. Für den Fall, dass mit einer Konzentration von 50.000 – 250.000 Partikel/ml gemessen wird, zeigt Abb. 3 als volumengewichtete PSD bei etwa 10 μm die eigentlichen Produktpartikel und bei etwa 18 μm einen weiteren, breiten Peak. Verdünnt man die Probe auf eine Konzentration von 5.000 – 50 $^{\text{Partikel}}/_{\text{ml}}$, verschwindet dieser zweite Peak völlig. Die Ursache ist die Koinzidenz, denn bei dem hier angewandten Meßverfahren der optischen Einzelpartikelzählung darf sich im Messzeitintervall nur ein oder kein Partikel im eigentlichen Messvolumen aufhalten. Durch die sehr hohe Konzentration sind es aber mindestens zwei, aus deren summierter Querschnittsfläche das Messgerät den falschen Äquivalentdurchmesser errechnet. Die Koinzidenz hängt vom Partikelmessgerät und von der Partikelgröße ab. Bei zu kleinen Konzentrationen ergeben sich mit dem Verfahren der Einzelpartikelzählung statistische Probleme:

> Einige wenige große Partikel ergeben ungewöhnliche, spikeartige, vereinzelt auftretende Peaks in der volumengewichteten Darstellung (Abb. 3, bei 22 m und 24 μm in der Kurve mit 50 Partikeln/ml). Dieser Effekt ist wegen der kubischen Abhängigkeit des Partikelvolumens vom Partikeldurchmesser nur in der volumengewichteten PSD, nicht jedoch in der zahlengewichteten PSD sichtbar. Es muss also für jedes Partikelmeßsystem die optimale Messkonzentration gefunden werden. Zur Suche eignen sich Partikelgrößenstandards, wenn deren Partikelkonzentration oder Feststoffgehalt angegeben ist.

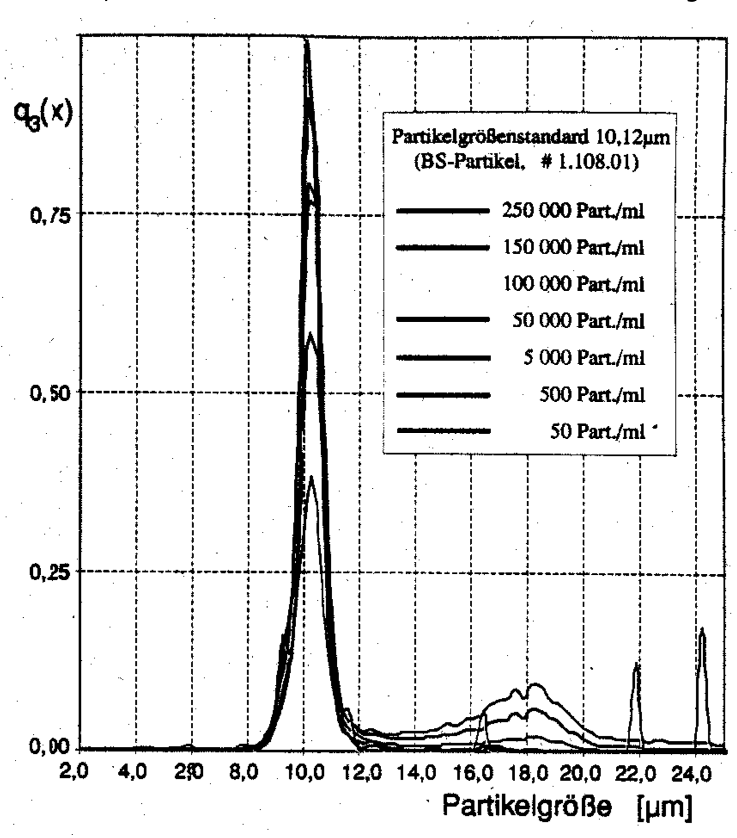


Abbildung 3 : Differentielle, volumengewichtete PSD eines 10 μm Partikelgrößenstandards bei verschiedenen Verdünnungen

4. Grössenkalibration

Eine regelmäßige Grössenkalibration ist für eine korrekte PSD unerlässlich. Die Frage ist nur, wie häufig sie durchgeführt werden sollte. Um nicht unnötig oft eine Kalibration aus bis zu 30 Einzelmessungen erstellen zu müssen, kann eine zeitabhängig durchgeführte Ein- oder Zweipunktmessung dienlich sein:

> Man bestimmt den häufigsten Partikeldurchmesser eines oder zweier Partikelgrößenstandards für mehrere Zeitabstände, beginnend ab einer Kalibration. Sobald die Abweichungen vom vorgegebenen Größenwert etwa 1 – 3 % (je nach Anspruch an die benötigte Genauigkeit) überschreitet, sollte dies der Anlass für eine erneute Kalibration sein.

5. Luftblasen

Je nach Messprinzip können sich Luftblasen störend auf die Partikelgrößenverteilung auswirken. Insbesondere Partikelzählgeräte, die nach dem Prinzip der optischen Einzelpartikelzählung oder der Impedanzmessung arbeiten, zählen undifferenziert Luftblasen und Partikel gleichermaßen. Sowohl die Anzahl der Luftblasen, als auch deren Größenverteilung ist zeitabhängig. Das Schütteln von Proben erzeugt, insbesondere wenn oberflächenaktive Substanzen im Dispersionsmedium gelöst sind, besonders viele dieser Partikelartefakte im Bereich 1 – 4 μm (Abb. 4).

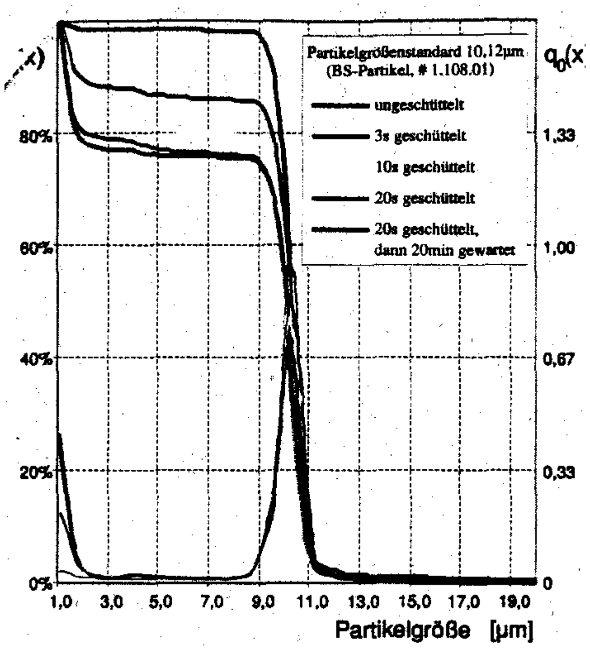


Abbildung 4 : Einfluss von Luftblasen auf die PSD

6. Inhomogene Probe

Je größer die zu messenden Partikel und je höher deren spezifische Dichte ist, desto schwieriger ist es, reproduzierbare PSD's zu erhalten. In diesen Fällen starker Sedimentationsneigung der Partikel ist es besonders notwendig, auch während der Messung die Probe zu homogenisieren. Ultraschall kann in vielen Fällen Agglomerate in Primärteilchen umwandeln, starke Sedimentation jedoch nicht verhindern. Schütteln der Probe kann störende Luftblasen verursachen und ist während der Messung in der Regel nicht möglich. Mechanisches Rühren hingegen lässt sich jedoch bei vielen Partikelmessgeräten durchführen. Obwohl polymere Partikel aufgrund ihrer geringen spezifischen Dichte von etwa 1,05 $^{g}/_{ml}$ eine geringe Sedimentationsneigung aufweisen, lässt sich zeigen, dass Latexpartikel bei Messzeiten ab etwa 3 min bereits zu unterschiedlichen kumulativen PSD's durch Sedimentation der größeren Partikel in einer binären Partikeldispersion führen können, wenn während der Messung nicht homogenisiert wird (Abb. 5). Die reproduzierbarsten, d.h. zeitunabhängigsten Ergebnisse bei der Messung eines Gemisches aus zwei Partikelgrößenstandards (4,64 μm, 27,1 μm) liefert das permanente Rühren mit einem Magneten.

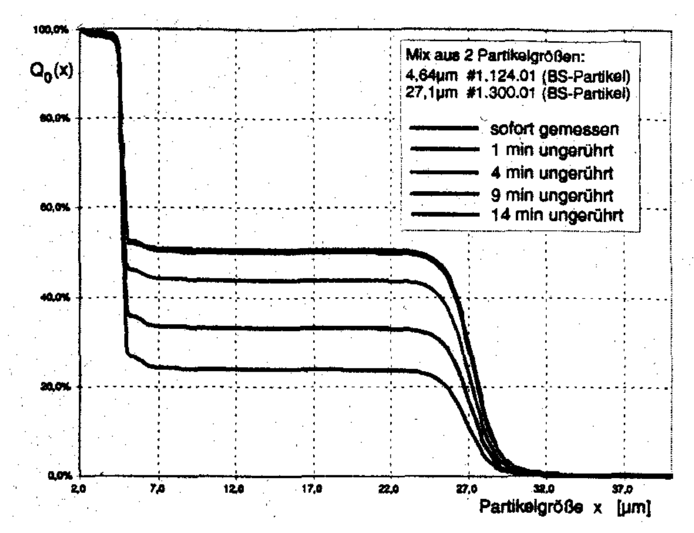


Abbildung 5 : Verfolgung der Sedimentation in einem binären Partikelgrößenstandardgemisch aus 5 μm und 27 μm großen Partikeln

7. Strömungsverhältnisse und Flussrate

Bei ungünstigen Strömungsverhältnissen innerhalb des Messgerätes vor der Sensorzelle kann bei ungünstig gewählter Flussrate eine Veränderung der Größenzusammensetzung der Probe während der Messung stattfinden. Insbesondere bei großen Partikeln mit hoher spezifischer Dichte können durch ihre starke Sedimentationsneigung ebenfalls Verschiebungen der PSD zugunsten kleiner Partikel auftreten. Da bei dem in Abb. 6 verwendeten Partikelzählsystem Syringe (Fa. Klotz, Analytische Messtechnik) der Einfluss der Flussrate auf das Messergebnis mit Partikelgrößenstandards nicht nachzuweisen war, wurde anstelle eines Größenstandards ein 40 μm Partikelzählstandard unter verschiedenen Flussraten hinsichtlich der Partikelzahl im Messkanal 30,0 - 50,0 μm verwendet. Erst bei einem Fluss von 30 $^{ml}/_{min}$ ergab sich eine etwa 5%ige Verringerung der detektierten Partikelzahl.

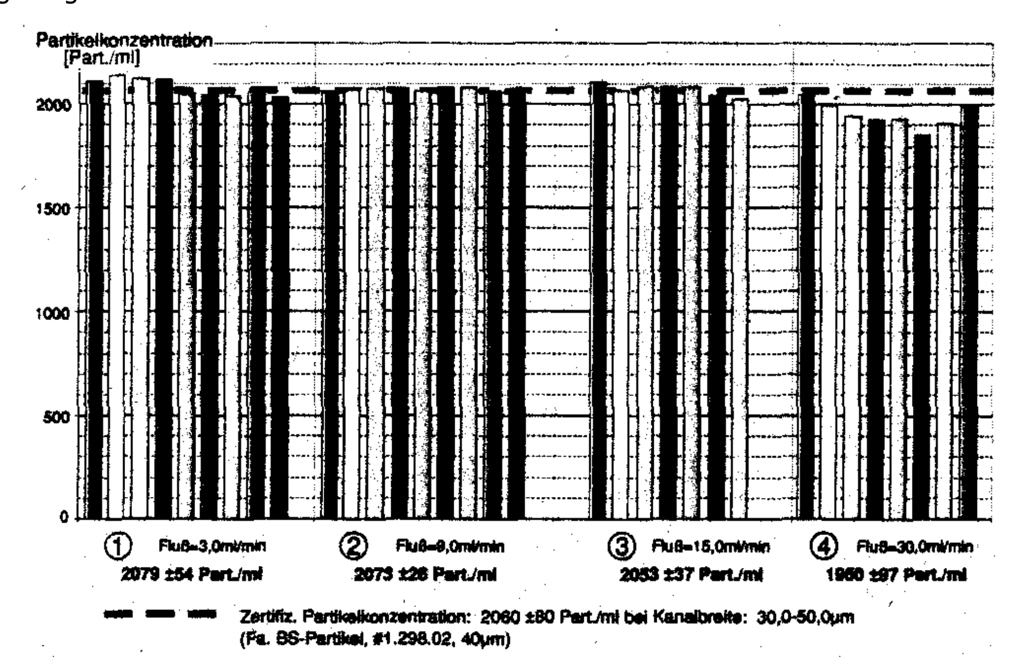


Abbildung 6 : Mehrfachmessungen eines 40 µm Partikelzählstandards mit verschiedenen Flussraten (Meßsystem: Syringe, Firma Klotz)

8. Fazit

Sachgerecht eingesetzte zertifizierte Partikelgrößenstandards eignen sich gut als Werkzeuge in der Qualitätssicherung. Mit ihnen können die grössen- und mengenmäßige Geräteauflösung und die Bandenverbreiterung durch das Partikelmessgerät bestimmt sowie die Häufigkeit der Kalibration, die Messkonzentration, die Probenvorbereitung und die Homogenisierungsbedingungen und evtl. die Flussrate optimiert werden. Neben diesen messgerätebezogenen Aufgaben eignen sie sich zusätzlich auch für (die hier nicht beschriebenen) Stimulationen von bestimmten partikulären Produktionsproblemen.

9. Anhang

9.1. Abbildungsverzeichnis

9.2. Literaturverzeichnis

B. Schied, Partikelcharakterisierung durch optische Einzelpartikelzählung, PowTech 2001 Nürnberg, 29.3.2001

B. Schied, Partikelgrößenstandards zur Kalibrierung von Messgeräten, GIT 10/2001, S. 1066

H. Friedrich, A. Mansour, Partikelgrößenmessung in flüssigen Medien, Nachr. Chem. Tech. Lab. 43, 1995, S. 54

J. 0'Donnell, Dispergierung von Pulvern, PowTech'98 Nürnberg, 10.3.1998